

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/10895

22.09.03

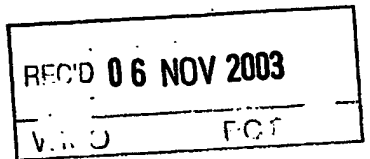
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月26日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-301089
[ST. 10/C]: [JP 2003-301089]

出 願 人
Applicant(s): 不二製油株式会社

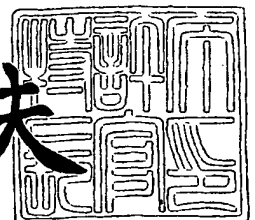


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-30879

【書類名】 特許願
【整理番号】 PP13281KI
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 A23J 3/00
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府泉佐野市住吉町1番地 不二製油株式会社 阪南事業所内
【氏名】 石本 京子
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地 不二製油株式会社つ
くば研究開発センター内
【氏名】 斎藤 努
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地 不二製油株式会社つ
くば研究開発センター内
【氏名】 桐山 俊夫
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地 不二製油株式会社つ
くば研究開発センター内
【氏名】 岩岡 栄治
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地 不二製油株式会社つ
くば研究開発センター内
【氏名】 吉田 昌子
【特許出願人】
【識別番号】 000236768
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目1番5号
【氏名又は名称】 不二製油株式会社
【代表者】 浅原 和人
【電話番号】 0724-63-1564
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2002-249054
【出願日】 平成14年 8月28日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 029377
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

酸性可溶大豆たん白を 4～20 重量%含む pH 3.0～4.5 の水溶液又は含アルコール水溶液をそのまま、或いは (A) 溶液を pH 3.0～4.5 に調整する処理 (B) 1 分子内に 2 つ以上の酸基を有する酸またはその塩を添加する処理、(C) B 以外の酸の塩を添加する処理、(D) アニオン性高分子を添加する処理、の (A)、(B)、(C)、(D) いずれか一つ以上の処理を行った後、加熱する事の特徴とする大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法。

【請求項 2】

酸性可溶大豆たん白が、pH 4.5 以下での溶解率が 90%以上である請求項 1 記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法。

【請求項 3】

(B) に規定の酸またはその塩の添加量が 0.1～10 mM である請求項 1 記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法。

【請求項 4】

(C) に規定の塩の添加量が 5～200 mM である請求項 1 記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法。

【請求項 5】

アニオン性高分子の添加量が大たん白 2～30 重量%である請求項 1 記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法。

【請求項 6】

加熱が、60℃以上かつ 10 分以上である請求項 1 記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法。

【請求項 7】

請求項 1～6 記載の製造法で得られる酸性のゲル状食品。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 大豆たん白の酸性ゲル状食品及びその製造法

【技術分野】

【0001】

本発明は、大豆たん白を含む食品に関し、特に食生活でのたん白摂取の巾を広げる、大豆たん白を含む酸性のゲル状食品、なかでもゼリー状のゲル食品及びその製造法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

大豆たん白は、古くから優れた食品たん白源として利用されるばかりでなく、乳化力、ゲル形成力などの様々な機能特性を備えていることから食品素材あるいは食品改質素材として、食肉製品、水産練り製品、惣菜、パン、製菓、飲料用素材に幅広く用いられている。また最近では大豆たん白が血中コレステロールを減少させること等が明らかになり、その栄養生理機能が着目されるようになってきた。

【0003】

しかしながら、大豆たん白を積極的に摂取するには、これまで豆腐や揚げ、納豆など所謂「おかず」に相当する食品ばかりであった。一部プロテインパウダーやプロテインバーのようなタイプの食品も見られるが、いずれも中性域の食品であり、例えば果汁と組み合わせた酸性域のデザート的な食品は見られず、食する場面は限定されていた。デザート的な食品の中でも、ことにゼリーはその食感や喉越しも楽しむことのできる形態であり、飲料とは違った食シーンを提供することができる。

大豆たん白のゲル化性を利用した食品は、前述の豆腐やそれ以外にも湯葉、凍り豆腐なども含まれ、古くから伝統的に食されている。大豆たん白のゲルは食感、物性及び栄養面等で、乳や卵を起源とした他のたん白素材のゲルやカラギーナン、寒天などの多糖類のゲルとは異なった特徴を有している。しかしながら、豆腐などの伝統食品はいずれも中性域から低酸性域（すなわち大豆たん白の等電点以上のpH）での大豆たん白のゲル化性を利用した食品であり、酸性域（等電点以下の）での大豆たん白のゲル化性を利用した食品（例えば、果汁と組み合わせたデザート的なゲル状食品など）は見られないのが現状である。

【0004】

一般的な大豆たん白は、中性域で優れたゲル化性を有しているが、酸性域ではゲル化性を発揮しない。これは次のような理由による。中性域では大豆たん白は溶解するためゲル化性を発揮するが、pH 4.6未満のいわゆる酸性食品（非特許文献1）のpH域（pH 3.0～4.5）では、大豆たん白は溶解しにくいとため、ゲル化性を発揮できない。これは酸性食品のpHが大豆たん白の等電点（pH 5付近）あるいは等電点近傍であるためである。このため大豆たん白を効率良く摂取でき、高濃度に大豆たん白を含む加工食品の多くは、上記のように何れも中性或いは、微酸性のものに限られた。大豆たん白の酸性域でのゲル化性を利用した大豆たん白食品は、大豆たん白の摂取の巾を広げ多様性を付与するものとして大いに期待されていた。

【0005】

酸性食品への大豆たん白の利用に関する従来の技術は、主に酸性飲料の製造に際し、酸性域での大豆たん白の凝集・沈殿を防ぐことを目的にしたものが多い。例えば、ペクチンなどの安定剤（特許文献1）やHLB 13以上のショ糖脂肪酸エステルなど乳化剤の添加（特許文献2）、大豆たん白の等電点通過による凝集を抑制する方法（特許文献3、特許文献4）などが知られている。しかしながら、これら方法ではたん白自体を溶解状態にするわけではない。このためたん白素材そのものの乳化力、ゲル形成力などの機能特性は期待できず、ましてや透明感を有するものは得られないため、応用される食品タイプも限られる。また、等電点通過によるたん白の凝集を最小限にするにはたん白濃度を低濃度にする必要がある。

【0006】

このように、大豆たん白の酸性域でのゲル化性を利用した大豆たん白食品は、潜在的な需要は大きいにも関わらず、大豆たん白が酸性域で溶解しにくく、従って大豆たん白をゲル化させる方法が見出されていなかったため、これまでに得られていないのが実情である。

【0007】

【非特許文献1】柴崎勲監修：「殺菌・除菌応用ハンドブック」、SCIENCE FORUM、昭和60年発行。p. 28

【特許文献1】特開昭54-52754

【特許文献2】特公昭59-41709

【特許文献3】特開平7-16084

【特許文献4】特開2000-77

【特許文献5】WO02/67690

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、栄養的に優れた大豆たん白を摂取するにおいて、食生活のバラエティーを広げる、大豆たん白の酸性域でのゲル化性を利用した大豆たん白のゲル状食品、なかでもゼリー状食品の提供、及びその製造法を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、後述する酸性可溶大豆たん白を用いて、高濃度に大豆たん白を含んだ栄養価の高い、且つ好ましい食感の酸性のゲル状食品が得られること、得られたゲルが再加熱によっても溶解しない熱不可逆性であること、凍結融解によっても離水しないことを見出し、さらにそのゲル化条件をたん白濃度、pH、塩類の種類及び濃度、加熱温度、加熱時間、添加物等について詳細に検討することにより、遂に本発明を完成するに至った。本発明は、酸性可溶大豆たん白を含む酸性の水溶液又は含アルコール水溶液をそのまま、或いはpHの調整、塩もしくは酸の添加、又はアニオン性高分子の添加のいずれかを単独で或いは組み合わせて行った後、加熱することである大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法及びそうして得られるゲル状食品に関するものである。

【0010】

本発明に言う酸性可溶大豆たん白は、pH3.0～4.5のいずれかのpHでの溶解率が80%以上の大豆たん白であり、製造方法は特に限定されないが例えば、大豆たん白を含む溶液において、(a)該溶液中の原料たん白由来のポリアニオン物質を除去するか不活性化処理、(b)該溶液中にポリカチオン物質を添加する処理、の(a)、(b)いずれか若しくは両方の処理を行った後、該たん白の等電点のpHより酸性域で、100℃を越える温度で該たん白溶液を加熱する事により得られる。なお、ここで溶解率とは、たん白粉末をたん白分が5.0重量%になるように水に分散させ十分攪拌した溶液を、必要に応じてpHを調整した後、10,000G×5分間遠心分離した上清たん白の全たん白に対する割合をケルダール法、ローリー法等のたん白定量法により測定したものである。

【0011】

即ち本発明は、

- (1) 酸性可溶大豆たん白を4～20重量%含むpH3.0～4.5の水溶液又は含アルコール水溶液をそのまま、或いは(A)溶液をpH3.0～4.5に調整する処理(B)1分子内に2つ以上の酸基を有する酸またはその塩を添加する処理、(C)B以外の酸の塩を添加する処理、(D)アニオン性高分子を添加する処理、の(A)、(B)、(C)、(D)いずれか一つ以上の処理を行った後、加熱する事を特徴とする大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法、
- (2) 酸性可溶大豆たん白が、pH4.5以下での溶解率が90%以上である(1)記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法、
- (3) (B)に規定の酸またはその塩の添加量が0.1～10mMである(1)記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法、

(4) (C) に規定の塩の添加量が 5 ~ 200 mM である (1) 記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法、

(5) アニオン性高分子の添加量が対たん白 2 ~ 30 重量% である (1) 記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法、

(6) 加熱が、60℃ 以上かつ 10 分以上である (1) 記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法、

(7) (1) ~ (6) 記載の製造法で得られる酸性のゲル状食品、
に関するものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明のゲル状食品は、従来大豆食品にない酸性大豆たん白食品であり、なかでも食感や喉越しも楽しむことができるゼリー状食品である。本発明のゲル状食品は、大豆たん白を高濃度を含む栄養価の高いゲルであり、またゲル化条件を変えることで、食感に変化をもたすことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に本発明の好ましい態様を記載する。本発明に用いる酸性可溶大豆たん白とは、pH 3.0 ~ 4.5 いずれかの pH での溶解率が 80% 以上のものであれば良い。

【0014】

この酸性可溶大豆たん白は例えば、特許文献 5 の方法により得られる。すなわち、大豆たん白質を含む溶液において、(a) 該溶液中の原料たん白質由来のポリアニオン物質を除去するか不活性化処理、(b) 該溶液中にポリカチオン物質を添加する処理、の (a)、(b) いずれか若しくは両方の処理を行った後、該たん白質の等電点の pH より酸性域である pH 2.3 ~ 4.3 に調整し、100℃ を越える温度で該たん白質溶液を加熱する。加熱後の溶液は pH 4.5 以下であればよく、一旦乾燥して粉末化したものを再溶解して用いてもよい。(b) のポリカチオン物質は、キトサンが例示される。(a) のポリアニオン物質の除去若しくは不活性化処理は、フィチン酸の除去若しくは不活性化が例示される。このフィチン酸の除去若しくは不活性化処理は、フィターゼを作用させる処理、又は 2 価以上の金属イオンを添加することの、いずれか若しくは両方を行うことが例示される。たん白質の等電点の pH より酸性域で、100℃ を越える温度での加熱は、スチームインJECTION 方式により行えばよい。

【0015】

この方法によれば、pH 4.5 以下での溶解率が 90% 以上で、かつ 600 nm での透過率 (たん白 5 重量% 溶液) が 20% T 以上であり、0.22 M / TCA 可溶化率が 20% 以下である、グロブリンを主成分とする酸性可溶大豆たん白が調製可能である。ここで、透過率とはたん白粉末をたん白質分が 5.0 重量% になるように水に分散させ十分攪拌した溶液を、必要に応じて pH を調整した後、分光光度計 (日立社製: U-3210 自記分光光度計) にて 1 cm セルを使用し 600 nm での透過率 (% T) を測定したものである。また、TCA 可溶化率 (%) とはたん白質の分解率の尺度であり、たん白粉末をたん白質分が 1.0 重量% になるように水に分散させ十分攪拌した溶液に対し、全たん白に対する 0.22 M トリクロロ酢酸 (TCA) 可溶性たん白の割合をケルダール法、ローリー法等のたん白定量法により測定したものである。しかし、本発明における酸性可溶大豆たん白は、先に述べたように pH 3.0 ~ 4.5 のいずれかの pH で溶解率が 80% 以上であればよく、その透明性についても特に問わない。

【0016】

本発明における酸性可溶大豆たん白の分子は、pH 4.5 以下の溶液において、等電点以下であるためにプラスの表面電荷を帯びている。このため分子間には、分子表面の正電荷による静電的反発力が働く。同時に分子間には、分子の疎水性部位間に作用する疎水性引力も働く。酸性可溶大豆たん白のゲル化は、この静電的反発力と疎水性引力とのバランスにより制御される。すなわち静電的反発力が弱まると疎水性の引力が強くと作用し

、たん白分子が互いに絡み合いゲルの網目構造を形成しこれを加熱処理する事でゲル化する。

【0017】

静電的反発力を弱めるには、溶液のpHをたん白の等電点に近づけて分子表面の正電荷を小さくするか、溶液のイオン強度を強くし電的反発力を遮蔽すればよい。溶液のpH調整または塩（後述の「1分子内に2つ以上の酸基を有する酸の塩」を除く）の添加は、こうした目的に適う。但し、pHが3.0より低い場合は、pH3.0以上になるようpH調整が必須であるが、pH3.0～pH4.5の場合は必ずしも必要ではない。目的とするゲル物性を得るために必要であれば、pH3.0～4.5の範囲内でさらにpHを調整すればよい。pH3.0～4.3の範囲であれば、たん白濃度を上げて凝集を起こしにくいと好ましい。

【0018】

或いは又ゲルの網目構造形成には、正電荷を帯びたたん白分子どうしを解離状態にある酸基を2つ以上もつアニオンで架橋する事も有効である。1分子内に2つ以上の解離した酸基を有する酸またはその塩、又はアニオン性高分子の添加がこれに該当する。又、アニオン性高分子自体のゲル化能の有無は問わない。

【0019】

ゲル化の因子としてはこの他に溶液中のたん白濃度もある。たん白濃度が高い程ゲルの網目構造が形成しやすいためゲル化が容易になり、又破断荷重の大きなゲルになる。例えば本発明においてたん白濃度が12%でpHが3.0であれば、そのまま加熱するだけでも破断荷重が25gf/cm²以上のゲルが得られるが、たん白濃度が5%でpHが3.0の場合そのままではゲル化しない。しかしこの場合もpHを等電点に近づけたり、例えばpHを4.5近くまで上げたり（処理A）、或いはpH3.5に上げ塩化ナトリウムを100mMになるように添加して（処理Aと処理Cの組み合わせ）加熱することで同じく25gf/cm²以上のゲルが調製できる。つまり、たん白濃度が低くても、（A）処理、（B）処理、（C）処理又は（D）処理のいずれか一つ以上の条件を組み合わせることによりゲル化する。なおゲル化に必要な各処理の最適範囲は、このたん白濃度に応じて変動する。また、酸性可溶大豆たん白の製法の違いや製造ロットによっても若干ずれる場合もあるが、この場合も各処理によりゲル化が促進されるのはやはり同じである。

【0020】

以下に、ゲル化に好適なたん白濃度、pHと、1分子内に2つ以上の酸基を有する酸またはその塩、それ以外の酸の塩、又はアニオン性高分子の添加量について述べる。たん白濃度は、固形分4～20重量%の範囲であり、6～18重量%の範囲がゲル化がより容易で好ましい。4%以上であれば、（A）～（D）のいずれか一つ以上の条件を組み合わせることで、破断荷重が25gf/cm²以上のゲルが調製できる。高濃度の場合はたん白溶液の粘度が上昇するが、フードカッター等を使ってペーストを調製し、そのペーストを脱泡してから加熱操作をすれば容易である。しかし、20重量%より上では、たん白溶液もしくはペーストの粘度が著しく高くなるためその後の作業性が悪くなる。

【0021】

処理（B）における「1分子内に2つ以上の酸基を有する酸またはその塩」とは、より明確には本発明のたん白を含む溶液中で「1分子内に2つ以上の解離した酸基を有する酸またはその塩」と言い換えることができる。これは先に述べたように、これらの酸または塩はいわば2つ以上のマイナスに荷電した手で、プラスに荷電したたん白どうしをつなぐ（架橋する）ことによりゲル化を促進するからである。つまり、少なくとも2つ以上の酸基が解離しマイナスに荷電している必要がある。これを数値で表現すると、第二解離定数（25℃における）pK₂が4以下の酸またはその塩である。

【0022】

これら1分子内に2つ以上の解離した酸基を有する酸またはその塩は、食品に使用できるものなら特に限定はないが、典型的には、トリポリリン酸、硫酸、ヘキサメタリン酸、ポリリン酸、フィチン酸等及びその塩が挙げられ、その添加量として、0.1～10mMが適当で

、より好ましくは、0.5～5.0mMの添加が良い。しかし、例えばクエン酸は酸基を3つ有するが、 pK_2 が4.3であり、本発明のたん白溶液中では1つの酸基しか解離していない。このためクエン酸はたん白どうしを架橋する働きはなく、ここでいう酸には該当しない。

【0023】

処理(C)における塩(「1分子内に2つ以上の解離した酸基を有する酸の塩」は除く)のゲル化に適した濃度は5～200mMであり、より好ましくは、10～100mMである。100mMを超えると塩による呈味が強くなるため、風味付けに工夫を要する。なお、ここでの塩とは、前述の「1分子内に2つ以上の解離した酸基を有する酸またはその塩」の塩を除くもので、食品に使用できるものなら特に限定はない。ナトリウム、カリウムなど一般的な塩が使用可能で、アニオンにもカチオンにも特に制限はなく、弱酸の塩、強酸の塩いずれも可能である。例えば塩化ナトリウムや塩化カリウム、リン酸ナトリウム(リン酸の pK_2 は7.2)等が挙げられる。又、特に弱酸の塩の場合はpHをアルカリ側に調整する効果もある。例えば先のクエン酸の塩やグルコン酸の塩等がこれにあたる。

【0024】

処理(D)におけるゲル化に適したアニオン性高分子の添加量は、たん白100重量部に対して2～30重量%であり、好ましくは5～25重量%である。ただし、種類により添加量の最適値が異なる。アニオン性高分子には、食品に使用できるものなら特に限定はないが、ペクチンや水溶性大豆多糖類などの天然高分子性のポリアニオンが好適に用いられる。

【0025】

酸性可溶大豆たん白の溶液は、含アルコール水溶液でも良い。アルコール含量は0.5～20重量%、好ましくは18重量%以下が食品としては適当なアルコール濃度である。アルコールは食品に使用でき、酸性可溶大豆たん白が溶解するものなら特に限定はないので、各種アルコールを好適に用いることができる。

【0026】

本発明における酸性可溶大豆たん白を含む水溶液または含アルコール水溶液とは、外層が水であり油脂を内層に含むo/w型の乳化物も含む。即ち乳化液又は含アルコール乳化液であっても問題ない。乳化液及び含アルコール乳化液に含まれる油脂としては、食用のものであれば特に制限はない。油脂の量についても特に制限はないが、エネルギーバランスを考慮すれば、全エネルギーの1～50%、特に1～30%となる量が好ましい。また、乳化は定法の高圧ホモゲナイザー等による均質化処理で行えばよく、その際乳化剤を使用しても、乳化剤を使用せず酸性可溶大豆たん白自身の乳化力によってもかまわない。こうして得られた乳化物は白濁してはいるが、ゲル化性は維持している。また得られた乳化ゲルも白濁しており、ムースやババロア様の滑らかな舌触りや軽い食感が特徴である。

【0027】

加熱は、60℃以上で、好ましくは70℃以上で行うのがよい。加熱時間は10分以上で好ましくは20分以上がよい。長い程、破断荷重の大きい強いゲルになるが、通常作業性を考慮すると2時間以内が適当である。またレトルト加熱でも可能である。こうして得られたゲルは、破断荷重が25gf/cm²以上の保形性のあるゲルであり、ゲル化条件を変えることで、市販のプリン、ゼリー、ババロア、絹ごし豆腐などの軟らかい食感のものから、コンニャクゼリー、グミなどの弾力あるものまで、目的に応じて調製可能である。

【0028】

本発明のゲルは、加熱によってゲル化する所謂ヒートセットのゲルであり、再加熱(ボイル加熱、あるいはレトルト加熱)によっても融解しない熱不可逆性ゲルである。さらに凍結解凍によってもゲルの離水は生じない。こうした機能的な長所以外にも、たん白を高濃度を含むため栄養的にも優れている。これらは、一般的に知られているゲル化剤、例えば寒天、カラギーナン、ゼラチンなどの熱可逆性ゲル化剤には見られない、優れた特徴である。

【0029】

又、食品グレードで市販されており、かつ同じ酸性で可溶なたん白素材の代表として乳清たん白がある。乳清たん白も同じく酸性で加熱によりゲル化するが、本発明の酸性可溶大豆たん白によるゲルと比べると、同じたん白濃度であっても弱く弾力ないゲルしか得られない。本発明の酸性可溶大豆たん白のゲルは、耐熱性、耐酸性を有し、且つバラエティに富んだ食感に調製可能な、植物性たん白の新しいゲルである。

【0030】

本願発明のゲル状食品は、酸性可溶大豆たん白自体がゲル化する事で生成され、ゲル化に格別の増粘剤やゲル化剤を必要としない。もちろん、寒天やゼラチンといったゲル化剤、ローカストビーンガムやグアーガムといった増粘剤を食感の多様化等を目的に併用を行うことも可能である。また、本願発明によるゲル状食品は、油脂を含む乳化ゲルでない場合、酸性で溶解性の高い大豆たん白を用いたことで、豆腐やプリンといった不透明なゲル食品でなく、ゼリーのような透明感のあるゲル食品が得られることも特徴である。しかし、本発明によりプリンのような透明性の乏しいゲル状食品を作製することは何の問題もない。

【0031】

また、本発明のゲルには、一般に酸性の食品、飲料に用いられる風味剤、果汁、甘味料、フレーバー等を用いることができる。以下に、本発明の実施態様を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってその技術範囲が限定されるものではない。

【0032】

<破断荷重>

本発明で用いる破断荷重は、ゲルの強さの尺度でありTexoGraph(日本食品開発研究所株式会社)を用いて測定した。測定は厚さ2mmのゲルに対し0.25cm²の円筒形プランジャーを用いて行った。

【0033】

<歪み率>

本発明で用いる歪み率はサンプルの厚さに対する破断点の厚さで表され、くずれにくさの指標となる。歪み率の大きなゲルは弾力があり、小さなゲルは脆い。歪み率の測定は、TexoGraph(日本食品開発研究所株式会社)により厚さ2mmのゲルに対し0.25cm²の円筒型プランジャーを用いて行った。

【0034】

<ゲルの透過率>

本発明で得られたゲルの透過率は、加熱処理前のたん白質の溶液状態で厚さ1cmのセルに入れ、各実施例に所定の加熱処理を行いゲル化させたものを、分光光度計にて600nmの透過率(%T)を測定した。

以下実施例により本発明の実施態様を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によってその技術範囲が限定されるものではない。

【0035】

<フィチン酸含量>

フィチン酸およびその塩の含量は、溶液中のフィチン酸含量をAlii Mohamedの方法(Cereal Chemistry 63,475,1986)に準拠して、直接測定することにより求めた。

【0036】

<製造例>

[酸性可溶大豆たん白]

大豆を圧扁し、n-ヘキサンを抽出溶媒として油を抽出分離除去して得られた低変性脱脂大豆(窒素可溶指数(NSI):91)5kgに35kgの水を加え、希水酸化ナトリウム溶液でpH7に調整し、室温で1時間攪拌しながら抽出後、4,000Gで遠心分離しオカラおよび不溶分を分離し、脱脂豆乳を得た。この脱脂豆乳をリン酸にてpH4.5に調整後、連続式遠心分離機(デカンター)を用い2,000Gで遠心分離し、不溶性画分(酸沈殿カード)および可溶性画分(ホエー)を得た。酸沈殿カードを固形分10重量

%になるように加水し酸沈殿カードスラリーを得た。これリン酸でpH4.0に調整後、40℃になるように加温した。この溶液（フィチン酸含量1.96重量%/固形分、TCA可溶化率4.6%）に固形分あたり8unit相当のフィターゼ（新日本化学工業社製「スミチームPHY」）を加え、30分間酵素を作用させた。反応後この酵素作用物（フィチン酸含量0.04重量%/固形分、TCA可溶化率は実質的に変化なし）をpH3.5に調整して連続式直接加熱処理殺菌装置にて120℃15秒間加熱処理した。これを噴霧乾燥し酸性可溶大豆たん白粉末1.5kgを得た。このたん白の溶解率は95%、透過率は60%Tであった。この製造例で得た酸性可溶大豆たん白を用いて以降の実施例の実験を行った。

【0037】

<実験例>

大豆たん白のゲル化に及ぼす各因子（たん白濃度、pH、塩濃度、加熱温度、加熱時間）の影響を調べるため以下の実験を行った。製造例で得た、酸性可溶大豆たん白の水溶液を固形分8~16重量%、pH3.5~4.5（20%水酸化ナトリウム溶液にて調整）、塩濃度0~150mM、加熱温度60~90℃、加熱時間10~90分間の範囲で条件を変え、各ゲルサンプルを調製した。ゲルの調製方法を具体的に示すと、例えばたん白濃度8重量%、pH4.0、塩濃度50mMの場合、酸性可溶大豆たん白の固形分8重量%の水溶液を20%水酸化ナトリウム溶液でpH4.0に調整し、これに塩化ナトリウムを25mMになるよう添加した。均質になるまで攪拌後、80℃の恒温槽中で30分間加熱し、流水にて冷却後しゲルサンプルとした。各々のゲルサンプルを前述のTexoGraphを用いて測定した結果を表1に示した。表1によれば、たん白固形分を上げること、pHを等電点側に近づけること、塩濃度を上げることにより、ゲルの強度が上がり（破断荷重を上昇させる）ゲル化が促進されることが分かる。しかし各処理をゲル化に適した範囲を超えて行くと、たん白が凝集を起こす。例えばpHを等電点まで上げたり、塩濃度を上げすぎると凝集を起こしてしまう。また、たん白濃度を上げたり、各作業を組み合わせで行う場合は、相乗効果が見られることが分かる。加熱温度は60℃以上であれば良く、好ましくは70℃以上である。加熱時間は10分間以上であればよく、少なくとも90分間まで破断荷重が上昇し続けることがわかる。

【0038】

【表1】

	蛋白濃度 %	pH	塩濃度 mM	温度 ℃	時間 min	破断荷重 gf/cm ²	歪み率 %	透明性
①蛋白濃度の影響	8	3.5	25	80	30	8	60	T
	10	↑	↑	↑	↑	85	70	T
	12	↑	↑	↑	↑	204	71	T
	14	↑	↑	↑	↑	352	69	T
	16	↑	↑	↑	↑	493	61	T
②pHの影響	8	3.5	50	80	30	26	46	T
	↑	3.75	↑	↑	↑	58	48	T
	↑	4.0	↑	↑	↑	120	43	T/C
	↑	4.5	↑	↑	↑	147	40	C
	↑	4.75	↑	↑	↑	凝集		C
③塩濃度の影響	8	3.75	0	80	30	破断点検出せず		T
	↑	↑	25	↑	↑	26	40	T
	↑	↑	50	↑	↑	58	48	T
	↑	↑	75	↑	↑	108	51	T/C
	↑	↑	150	↑	↑	凝集		C
④温度の影響	9	3.75	50	60	30	36	50	T
	↑	↑	↑	70	↑	64	54	T
	↑	↑	↑	80	↑	66	53	T
	↑	↑	↑	90	↑	62	51	T
⑤時間の影響	9	3.75	50	80	10	63	48	T
	↑	↑	↑	↑	30	65	50	T
	↑	↑	↑	↑	60	72	55	T
	↑	↑	↑	↑	90	90	53	T

T …透明感がある 透過率10%T以上
 T/C …半透明な状態 透過率1%T以上10%T未満
 C …白濁している 透過率1%T未満

【0039】

〔実施例1〕 高濃度ゲル

製造例で得た酸性可溶大豆たん白をフードカッターにて固形分14重量%のペーストを調製し、これにスクラロース（三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）を0.03%とオレンジフレーバー（アイ・エフ・エフ日本株式会社）を0.2%添加し均質化し脱泡した。これを耐熱性容器に移し80℃の恒温槽中で30分加熱した。得られたゲル状食品は透明感があり、食感は適度な弾力を有し好ましいものであった。

【0040】

〔実施例2〕 pH調整と塩添加

製造例で得た、酸性可溶大豆たん白の固形分9重量%の水溶液を20%水酸化ナトリウム溶液でpH3.75に調整し、これに塩化ナトリウムを50mMになるよう添加した。これにスクラロース（三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）を0.03%とブルーベリーフレーバー（アイ・エフ・エフ日本株式会社）を0.2%添加し均質になるまで攪拌後、耐熱性容器に移し、80℃の恒温槽中で30分加熱した。得られたゲル状食品は、透明感があつた。スプーンですくうことができ、かつ十分な保形性と適度な弾力を有するゲルであつた。

。

【0041】

〔実施例3〕 弱酸の塩の添加

製造例で得た酸性可溶大豆たん白の固形分12重量%の水溶液をクエン酸ナトリウムでpH4に調整し、スクラロース（三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）を0.02%とマスカットフレーバー（アイ・エフ・エフ日本株式会社）を0.2%添加し均質になるまで攪拌後、耐熱性容器に移し80℃の恒温槽中で1時間加熱したところ、破断荷重が120gf/cm²のゲルが得られた。

【0042】

〔実施例4〕 1分子内に2つ以上の酸基を有する酸の添加

製造例で得た酸性可溶大豆たん白の固形分9重量%の水溶液を20%水酸化ナトリウム溶液でpH4に調製し、これを2等分し一方にヘキサメタリン酸ナトリウム（キシダ化学株

式会社)を1.4mMになるよう添加し、他方に50%フィチン酸溶液(キシダ化学株式会社)を1.0mMになるよう添加し、均質になるまで攪拌した。これらを耐熱性容器に移し80℃の恒温槽中で1時間加熱したところ、前者は破断荷重が90gf/cm²のゲルが、後者は95gf/cm²のゲルが得られた。得られたゲルは、ともに透明感があり、適度な弾力を有していた。

【0043】

〔実施例5〕 ポリアニオンの添加

製造例で得た酸性可溶大豆たん白の固形分7重量%のpH3.5の水溶液に、アニオンポリマーである水溶性大豆多糖類(ソヤファイブ;不二製油株式会社)を0.15%になるように添加し、均質になるまで攪拌した。これを耐熱性容器に移し80℃の恒温槽中で1時間加熱したところ、破断荷重が90gf/cm²のゲルが得られた。得られたゲルは透明感があり、適度な弾力を有し好ましい食感であった。

【0044】

〔実施例6〕 弱酸の塩の添加(加熱によるpH変化)

製造例で得た酸性可溶大豆たん白の固形分5重量%のpH3.5の水溶液に、クエン酸カルシウムを20mMになるように添加し攪拌した。このときクエン酸カルシウムは白い沈殿物として溶解せず残っていた。これを耐熱性容器に移し80℃の恒温槽中で1時間加熱したところ、破断荷重が27gf/cm²のゲルが得られ、加熱によりクエン酸カルシウムが溶解し、pHが上昇したためゲルのpHは4.3であった。得られたゲルは、透明感があり、スプーンですくうことができ、かつ十分な保形性を有するゲルであった。

【0045】

〔実施例7〕 乳化ゲル

製造例で得た、酸性可溶大豆たん白を12重量%、パーム油12重量%、ヨーグルトフレーバー0.2重量%、スクラロース(三栄源エフ・エフ・アイ株式会社)0.01重量%になるように調整した混合物をフードカッターで混合乳化した。得られた乳化液(pH3.5)を脱泡後、耐熱性容器に移し80℃の恒温槽中で30分加熱処理したところ、破断荷重が125gf/cm²の白濁したゲルが得られた。滑らかなムース様の好ましい食感であった。

【0046】

〔実施例8〕 アルコール含有ゲル

市販の白ワイン(アルコール分11~12%)に製造例で得た酸性可溶大豆たん白を固形分9重量%になるよう溶解させ、これを20%水酸化ナトリウム溶液でpH3.9に調整し、これにスクラロース(三栄源エフ・エフ・アイ株式会社)を0.03%になるように添加した。耐熱性容器に移した後80℃の恒温槽中で1時間加熱した。得られたゲルは、白ワインの透明性を維持した透明感あるものであった。食感は適度な弾力と崩れやすさがあり好ましいものであった。

【0047】

〔実施例9〕 多糖類の併用

製造例で得た酸性可溶大豆たん白を用いて実験例と同様に、たん白の固形分9重量%、pH3.75、塩化ナトリウム濃度が50mMのたん白溶液を調製した。これを2分し、一つにはローカストビーンガム(三栄源エフ・エフ・アイ株式会社)を0.4%、一つにはグルコマンナン(レオレックスRS 清水化学株式会社)を0.6%添加し十分攪拌を行い溶解させた。これらを各々、耐熱性容器に移し、80℃の恒温槽中で30分加熱した。得られたゲル状食品は、実験例で得られた多糖類を添加しないゲルと同様に、どちらも透明感があった。ローカストビーンガムを添加したほうは破断荷重103gf/cm²、歪率73%、グルコマンナンを添加したほうは破断荷重112gf/cm²、歪率65%と、いずれも食感は実験例で得られたゲル状食品(破断荷重66gf/cm²、歪率53%)に比べ弾力性と固さが増した。またローカストビーンガムを添加したほうは歯切れがよくなり、一方、グルコマンナンを添加したほうは、やや餅っぽい食感が付与された。このように多糖類の添加により食感に変化をもたすことができた。

【0048】

〔実施例10〕 糖の添加

製造例で得た酸性可溶大豆たん白をフードカッターにて固形分14重量%のペーストを調製し、これに果糖ぶどう糖液糖（日本コーンスターチ株式会社）を16%とオレンジフレーバー（アイ・エフ・エフ日本株式会社）を0.2%添加し均質化し脱泡した。これを耐熱性容器に移し80℃の恒温槽中で30分加熱した。得られたゲル状食品は、破断荷重461gf/cm²、歪率71%で、実施例1で得られたゲル状食品（破断荷重352gf/cm²、歪率69%）より弾力ある歯切れのよい食感に改善された。透明感も糖を入れることで増した。

【0049】

〔比較例1〕 市販の分離大豆たん白

市販の分離大豆たん白（フジプロE：不二製油株式会社）の酸性での溶解率およびゲルの破断荷重を測定した。ゲルはフードカッターにて分離大豆たん白と水を混合、脱泡し得られた固形分14重量%のペーストを、リン酸でpH3.5に調整した。これをケーシングチューブに移し変え80℃の恒温槽中で30分加熱した。結果を図1、2に示した。溶解率は17%と低く、かつゲルも破断点が検出できない程度の弱いゲルであった。これはpHを3.0から4.5の範囲でpH調整を行ったり、或いは塩化ナトリウムを200mMまで添加しても同様にゲル化しないか、又は凝集を起こした。

【0050】

〔比較例2〕 市販の乳清たん白

市販の乳清たん白の酸性での溶解率およびゲルの破断荷重を測定した。乳清たん白分離物（WPI）として、PROVON 190（日成共益株式会社）、Carbelac Isolac（日成共益株式会社）、乳清たん白濃縮物（WPC）として、サンラクトN5（太陽化学株式会社）、エンラクトHG（日本新薬株式会社）、ミルプロL-1（三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）について検討を行った。方法及びゲル化の条件（たん白濃度、pH）は比較例1と同様に行った。結果を図3、4に示した。溶解率はミルプロL-1を除き90%以上であり酸性可溶大豆たん白と同様に溶解していることが示された。しかし、WPCはいずれもゲル化しなかった。WPIはゲルを形成したものの、破断荷重が50-70gf/cm²、歪率が30-40%であり、酸性可溶大豆たん白のゲル（破断荷重340gf/cm²、歪率69%）に対し非常に弱く、かつぼそついた好ましくない食感であった。また、PROVON 190に対し、pHを3.0から4.5の範囲でpH調整を行ったところ、pH3.6より上では凝集を起こした。pH3.6以下の場合はゲル化をするものの、塩化ナトリウムを200mMまで添加してもゲルの破断荷重、食感に著しい改良が見られず、弱くもろいゲルのままであった。

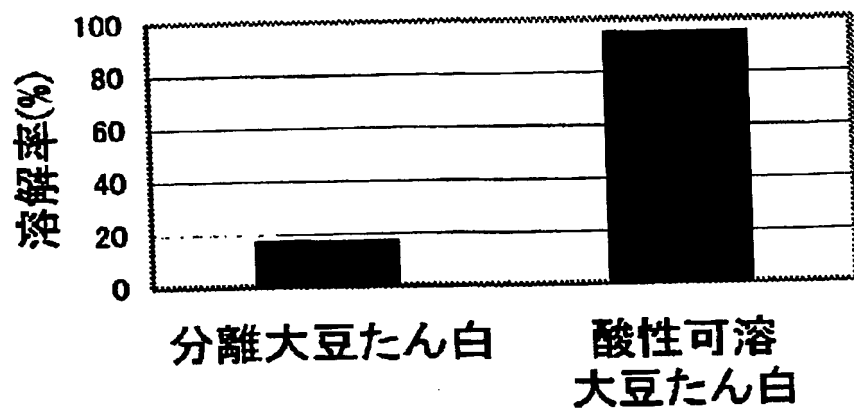
【図面の簡単な説明】

【0051】

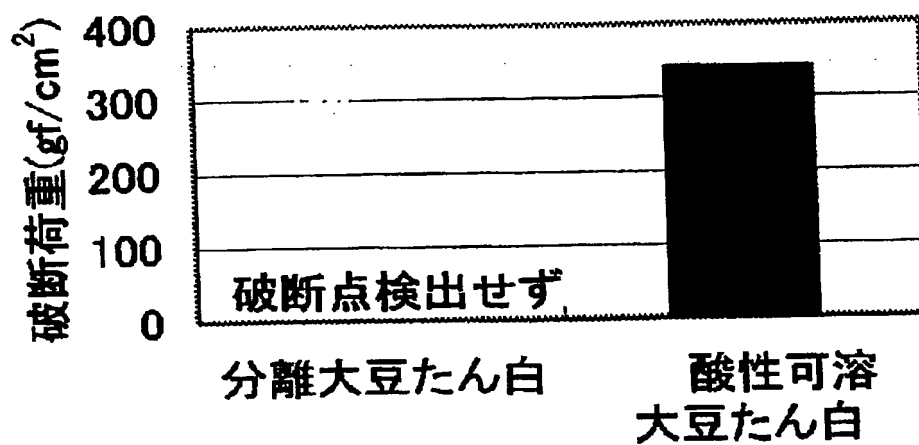
- 【図1】 酸性可溶大豆たん白と分離大豆たん白の溶解率を示す図である
- 【図2】 酸性可溶大豆たん白と分離大豆たん白のゲル破断荷重を示す図である
- 【図3】 酸性可溶大豆たん白と乳清たん白の溶解率を示す図である
- 【図4】 酸性可溶大豆たん白と乳清たん白のゲル破断荷重を示す図である

【書類名】 図面

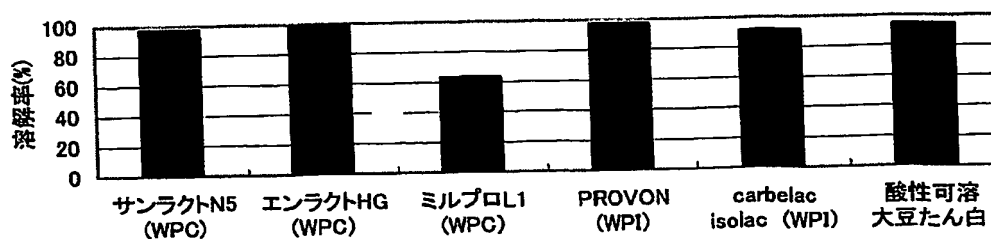
【図 1】



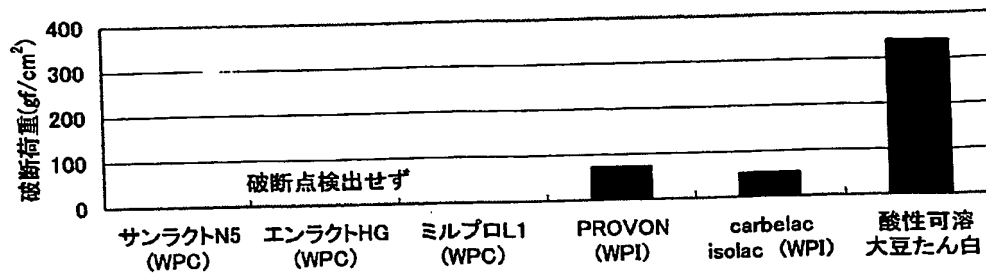
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 本発明は、食生活において大豆たん白の摂取のバラエティーを広げるため、大豆たん白を含む酸性のゲル状の食品を提供することを目的とする。

【解決手段】 本文に規定の酸性可溶大豆たん白を用い、たん白の水溶液またはアルコール含有水溶液を pH を 3～4.5 とし、これに 1 分子内に 2 つ以上の酸基を有する酸またはその塩を添加またはそれ以外の酸の塩を添加等を行った上、加熱処理してゲルを形成させ、食品として好ましいゼリー的な食品を始め、酸性のゲル状食品を得る。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2003-301089

受付番号

50301405660

書類名

特許願

担当官

第五担当上席

0094

作成日

平成15年 8月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 8月26日

特願 2003-301089

出願人履歴情報

識別番号

[000236768]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所
氏名

1993年11月19日

住所変更

大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目1番5号

不二製油株式会社